



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 263 836**

(51) Int. Cl.:

B01J 8/00 (2006.01)

B01J 8/02 (2006.01)

B01J 8/12 (2006.01)

B01J 38/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02787971 .7**

(86) Fecha de presentación : **15.11.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1457254**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

(54) Título: **Unidad de ensayo para estudiar catalizadores en reacciones que implican un tiempo corto de contacto entre el catalizador y los reactivos.**

(30) Prioridad: **20.11.2001 ES 200102670**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2006

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2006

(73) Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Politécnica de Valencia**

(72) Inventor/es: **Corma Canos, Avelino;
Sauvanaud, Laurent L. A. y
Melo Faus, Francisco V.**

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Unidad de ensayo para estudiar catalizadores en reacciones que implican un tiempo corto de contacto entre el catalizador y los reactivos.

Sector de la técnica

La presente invención se refiere al campo técnico de sistemas de ensayo de laboratorio, particularmente sistemas de ensayo de laboratorio aplicables al estudio de catalizadores, y especialmente aplicables al estudio de catalizadores en reacciones de tiempo corto de contacto entre un catalizador y un reactivo tal como, por ejemplo, en la estimulación de procesos de craqueo catalítico fluido de hidrocarburos.

Estado de la técnica

El proceso FCC ("Craqueo Catalítico Fluido") es hoy en día el núcleo de una refinería moderna. La tendencia actual para mejorar el rendimiento de unidades FCC es trabajar a una temperatura de reacción cada vez más alta y a tiempos de contacto que llegan a ser cada vez más cortos para aumentar la selectividad hacia olefinas ligeras, los productos químicos básicos en los procesos petroquímicos. Para mantener los niveles de conversión, se añaden catalizadores que pueden estar contenidos o soportados en componentes minerales tales como zeolitas. Dichos procesos son conocidos en sí mismos. Así, la Patente US-4985136 describe un proceso FCC de tiempo de contacto ultracorto en el que se propone el uso de un catalizador con un contenido de zeolita superior al 40% y un tiempo de contacto en el intervalo de 0,1 a 2 segundos, preferiblemente, 0,2 a 0,5 segundos. Esta patente acusa la ausencia de un ensayo catalítico de laboratorio para estudiar este proceso, debido a la alta actividad del catalizador usado y el tiempo de reacción muy corto.

Los tipos habituales de ensayo de laboratorio de catalizadores convencionales tienen algunas limitaciones. Así, en ensayo ASTM-D3907 para un reactor MAT de lecho fijo (ensayo de microactividad) o las unidades de lecho fluido fijo (FFB) no están bien adaptados a operaciones con tiempos de contacto muy cortos. También funcionan de un modo discontinuo mientras que el proceso FCC es un proceso continuo. Los valores medios de conversión que se proporcionan en un ensayo pueden ser engañosos cuando son para comparar catalizadores con patrones de desactivación muy diferentes. El lecho fluido fijo ofrece un mejor control sobre la temperatura de reacción y, de acuerdo con la descripción de la Patente US-6069012, ofrece la posibilidad de ser capaz de variar el tiempo de contacto de los hidrocarburos con el catalizador sin cambiar la proporción catalizador/suministro de la velocidad de suministro. Sin embargo, este tiempo de contacto no está bien definido.

Las unidades piloto simulan datos de plantas industriales de forma mucho más precisa, pero son caras y consumen grandes cantidades de catalizador y suministro en comparación con las necesidades de la presente invención.

Se han desarrollado recientemente algunas unidades para la simulación a pequeña escala del craqueo catalítico de un modo mucho más realista que ASTM-D3907 convencional: Riser Simulator® (DeLasa US-A-5102628) y Microriser® (Helmsing, Makkee, Moulijn, Chem. Eng. Sci., 51, páginas 3039-3044, 1996). En particular, el tiempo de residencia del gas en el reactor está controlado mejor y puede llegar a ser muy corto (0,15 segundos para el Microriser). Sin embargo, aún presentan algunas desventajas. En el Riser Simulator, el tiempo de contacto varía entre 2 y 20 segundos, que es un tiempo demasiado largo para simular los nuevos procesos FCC que se proponen; además, la recuperación de la parte más pesada de los productos de reacción puede ser un problema. En el Microriser, la operación es isotérmica, que se significa que el choque térmico entre el catalizador caliente y la carga más fría no puede reproducirse. Otro inconveniente recae en los cambios de dirección experimentados por el catalizador en el diseño propuesto, concretamente, podría tener lugar un retromezclado en las mezclas del reactor. Para minimizar este efecto, el catalizador, tiene que arrastrarse a alta velocidad (más de 4 metros en un segundo), que implica que la cantidad de compuesto inerte necesario para asegurar el flujo en el pistón del catalizador disminuye la presión parcial de los hidrocarburos a alrededor de 1/5 de la presión total en la entrada del suministro, y no pueden usarse altas concentraciones de catalizador en el reactor. Además, las cantidades de sólidos usadas para un ensayo son relativamente altas, alrededor de 500 gramos, y los tiempos necesarios para la separación de los productos y de los sólidos y el arrastre de los productos absorbidos ("separación") son superiores a 10 minutos. Esto significa que, para una proceso en el que el tiempo de contacto entre el catalizador y el suministro es menor de un segundo, un tiempo de separación de 10 minutos o más sería desproporcionadamente largo y podría conducir a un craqueo adicional que sucede en esa fase produciendo productos indeseados tales como H₂, metano y etano.

El objetivo de esta invención es una unidad de laboratorio capaz de simular el funcionamiento continuo del FCC, u otras operaciones tales como por ejemplo, oxidaciones selectivas de hidrocarburos, realizadas en un reactor de flujo de transporte descendente y que permite un estudio de la actividad y selectividad de catalizadores, y la influencia de la carga en la reactividad y selectividad del catalizador. Los tiempos de residencia en el reactor son cortos, entre 0,1 y 5 segundos, la unidad puede funcionar a un amplio intervalo de proporciones catalizador/suministro, entre 2 y 100, a altas temperaturas, entre 100 y 750°C, y con tiempos de separación cortos entre el catalizador y los productos de reacción, entre 20 y 200 segundos, después de la fase de reacción. Además, el sistema de reacción tiene la ventaja de que la duración total del experimento es corta, entre 20 y 300 segundos, requiriéndose cantidades pequeñas de catalizador y suministro (entre 10 y 200 gramos). El suministro de sólidos que es en dirección descendente, como sucede en el reactor de la presente invención, tiene una serie de ventajas con respecto a la configuración clásica de

un reactor de flujo ascendente (reactor riser (elevador)). Así, como el gas no tiene que empujar el sólido para avanzar a través del reactor, no existe ninguna velocidad mínima de gas necesaria para que circule a través del sólido. Por consiguiente, no hay limitaciones en la densidad del sólido como en el caso del reactor tipo riser clásico, debido a la velocidad mínima necesaria del gas. El reactor puede ser tan corto como se desee sin perjudicar la circulación general del sólido en la planta, por consiguiente, pueden conseguirse tiempos de residencia muy cortos del catalizador y de los productos en el reactor. Finalmente, en una circulación en dirección descendente, tiene lugar un retromezclado mucho menor del catalizador y el flujo es bastante más parecido al flujo de pistón. Esto permite que el tiempo de residencia, tanto del gas como del sólido, se controlen con mucha más fiabilidad.

10 Descripción de la invención

Para superar los inconvenientes inherentes a las unidades y métodos de ensayo del estado de la técnica, y para conseguir las ventajas descritas anteriormente, la presente invención proporciona una unidad de ensayo, particularmente para el estudio de catalizadores en reacciones de tiempo corto de contacto entre al menos un catalizador y al menos un reactivo, que comprende un reactor con al menos una entrada de carga para introducir suministro que comprende un reactivo y al menos un catalizador que debe intervenir en la reacción de ensayo, al menos una salida de descarga para descargar el catalizador y los productos de reacción resultantes de la reacción de ensayo, un separador, en el que el catalizador se separa de los productos de reacción, teniendo el reactor una entrada de admisión a través de la cual los productos de reacción y el catalizador consiguen acceder al separador, y al menos una salida de evacuación para evacuar al menos los productos de reacción separados del catalizador, y un medio de calentamiento para calentar al menos parte de la unidad. En esta unidad, el reactor, es un reactor de flujo de transporte descendente con una proporción altura/diámetro de al menos 5, particularmente 50 a 500, y puede ser un reactor tubular, la entrada de carga está dispuesta en una parte superior del reactor y la salida de descarga en una parte inferior del reactor, la entrada de admisión y al menos una salida de evacuación están dispuestas en la parte superior del separador, el medio de calentamiento comprende al menos un primer precalentador con al menos un tanque que almacena el catalizador antes de la reacción de ensayo para calentar el catalizador a la temperatura deseada antes de que se cargue en el reactor, teniendo el primer precalentador al menos una salida conectada a la entrada del reactor mediante un conducto de carga de un modo tal que, entre dicha salida del primer precalentador y dicha entrada de carga al reactor, se proporcione algún medio de obturación que se cierre cuando el catalizador se está calentando a la temperatura de catalizador deseada en el primer precalentador y que se abra cuando el catalizador esté calentado a la temperatura de catalizador deseada para descargar el catalizador en el reactor, el separador está dividido internamente por un elemento poroso, preferiblemente una placa porosa fabricada, por ejemplo, de cuarzo o acero inoxidable, y preferiblemente de INCONEL 600, en una cámara superior y una cámara inferior, siendo el elemento poroso permeable al gas e impermeable a las partículas sólidas del catalizador, estando dicha entrada de admisión unida a la cámara superior, y la salida de descarga del reactor se une a dicha entrada de admisión.

En vista del hecho de que, de acuerdo con la invención, la unidad de ensayo se basa en un flujo descendente del suministro, también se identificará como "microdowner" o por la abreviatura "MD" en la presente memoria descriptiva.

En una realización preferida, el primer precalentador, comprende una pluralidad de tanques pretendido cada uno para almacenar y calentar catalizadores diferentes pretendidos para una pluralidad de ensayos. En esta realización, los tanques pueden conectarse con dicha entrada de carga al reactor mediante el conducto de carga, estando un medio de obturación individual insertado entre cada tanque y dicha entrada de carga, o cada uno de los tanques puede conectarse a dicha entrada de carga al reactor mediante un conducto de carga individual, en cuyo caso cada conducto de carga individual tiene un medio de obturación individual insertado en el mismo. La presencia de varios tanques en el primer precalentador permite el ensayo exitoso de varios catalizadores de forma continua, sin necesidad de manejo por parte del operario.

El medio de obturación puede disponerse de un modo tal que, cuando esté cerrado, aisle el primer precalentador del reactor. Así, el medio de obturación puede, por ejemplo, ser válvulas HT (Alta Temperatura) comerciales entre las que se pueden encontrar válvulas que funcionan hasta a una temperatura de 816°C. En una configuración preferida, cada tanque tiene un estrechamiento inferior y una parte alargada con una proporción altura/diámetro entre 5 y 50, para conseguir de este modo una temperatura más uniforme en el tanque completo. El tanque tiene un volumen suficiente para contener la cantidad de catalizador necesaria para realizar un ensayo, más una cantidad adicional de 10 a 30 g de catalizador que sirve para mantener un cierre estanco entre el reactor y la atmósfera en el tanque.

Preferiblemente, el primer precalentador tiene suficiente capacidad de calentamiento para calentar el catalizador hasta a una temperatura entre 100°C y la temperatura máxima que el medio de obturación puede resistir y mantener su funcionalidad para funcionar, en otras palabras, a una temperatura máxima de alrededor de 800°C cuando el medio de obturación son válvulas HT comerciales. Además, el primer precalentador puede proporcionarse con una entrada de gas de presurización para llenar cada tanque con gas de presurización que crea una presión interna que dirige el catalizador hacia el reactor cuando el medio de obturación está abierto. La salida del primer precalentador está preferiblemente conectada a una primera tubería de gas que conduce gas de fluidización que fluidiza el catalizador antes de que se cargue en el reactor.

En una realización del reactor, la entrada de carga para el reactor comprende una entrada de reactivo que se une con una tubería de carga de reactivo, y una entrada de catalizador, unida al conducto de carga del catalizador. En esta realización, la tubería de carga puede conectarse mediante un primer extremo a un inyector de carga para in-

ES 2 263 836 T3

yectar reactivos a través de la entrada de reactivo del reactor, siendo también capaz el inyector de carga de estar conectado a una tubería de abastecimiento que conduce un gas inerte que se mezcla con los reactivos antes de cargarse en el reactor. En este caso, la inyección de los reactivos al reactor puede hacerse mediante un primer tubo de pequeño diámetro (por ejemplo, 0,16 cm, (1/16")), mientras que el gas inerte puede introducirse en el reactor por medio de un segundo tubo que tiene un diámetro algo más grande que el primer tubo (por ejemplo, 0,32 cm (1/8")), que rodea el primer tubo, en otras palabras, el primer tubo y el segundo tubo son concéntricos de modo que el gas inerte pasa a través del espacio entre la pared interna del segundo tubo y la pared externa del primer tubo, destruyendo las gotas de líquido que salen del primer tubo. Esta configuración tiene la ventaja de mejorar la calidad de atomización de los reactivos por medio de la minimización de las gotas formadas por los reactivos, y se evita que los reactivos lleguen a depositarse y adherirse a la pared interna del reactor en la zona de entrada de reactivo. El espacio entre el primer y segundo tubo es preferiblemente estrecho para obtener una alta velocidad de entrada del gas que provoca mayor rotura de las gotas de los reactivos que entran en el reactor y aumentando su velocidad de vaporización. De este modo, los reactivos inyectados y el gas inerte viajan juntos en el reactor en dirección descendente.

Puede insertarse al menos una válvula de dirección en la tubería de carga, permitiendo dicha válvula, en una primera posición, el flujo de reactivos al reactor y evitando en una segunda posición la entrada del flujo de reactivos al reactor. Esta válvula de dirección puede ser una válvula de tres vías con un volumen muerto bajo que, además de esas dos posiciones, también puede adoptar una tercera posición en la que los reactivos se dirigen hacia, por ejemplo, un receptáculo externo.

En una sección de la tubería de carga, puede proporcionarse un segundo precalentador para calentar los reactivos antes de que se carguen en el reactor y, preferiblemente, también se calientan al menos entre el segundo precalentador y la entrada al reactor o, cuando está disponible, hasta la entrada del inyector. El segundo precalentador preferiblemente tiene suficiente capacidad de calentamiento para calentar los reactivos a una temperatura de reacción entre 100 y 400°C. Sin embargo, la temperatura a la que los reactivos, que simulan una parte grande de los procesos FCC, se calientan, está entre 120 y 300°C. Además, en un segundo extremo de la tubería de carga, en otras palabras, el extremo más lejano del primer extremo, la tubería de carga puede conectarse a una bomba de suministro que bombea los reactivos hacia el reactor.

El reactor puede, además, proporcionarse con un sistema de calentamiento con suficiente capacidad de calentamiento para mantener una temperatura de reacción entre 100 y 700°C en el reactor. El sistema de calentamiento puede comprender elementos de calentamiento por sectores con capacidades de calentamiento que pueden ajustarse por sectores, para mantener la temperatura de reacción. Para conseguir esto, el sistema de calentamiento puede ajustarse de un modo tal que la temperatura de reacción se alcance y mantenga de acuerdo con las medidas de temperatura hechas por al menos un detector de temperatura seleccionado entre el grupo constituido por un primer detector de temperatura que mide una primera temperatura en una parte superior del reactor, que puede ser, por ejemplo, un termopar proporcionado en una zona cercana a la entrada de carga del reactor, un segundo detector de temperatura que mide una segunda temperatura en una parte inferior del reactor, y un tercer detector de temperatura que mide una tercera temperatura en una parte intermedia entre dicha parte superior y dicha parte inferior.

Adecuadamente, los elementos detectores de temperatura pueden unirse con una unidad de control de temperatura programable, a la que los elementos detectores informan de las temperaturas medidas, de un modo tal que la unidad de control de temperatura gobierna los medios de calentamiento como función de las temperaturas medidas y las temperaturas programadas con respecto a cada ensayo realizado.

Por medio de este dispositivo, las temperaturas en las zonas del reactor pueden ajustarse a las temperaturas deseadas.

El separador preferiblemente tiene un diámetro superior mayor al diámetro del reactor, habitualmente 2 a 100 y preferiblemente 5 a 15 veces superior al diámetro del reactor. Además, la cámara superior del separador preferiblemente tiene una proporción altura/diámetro de 0,2 a 10, habitualmente 0,3 a 0,5, por encima del elemento poroso. La cámara inferior del separador a su vez, presenta preferiblemente un acceso de gas conectado a una segunda tubería de gas que conduce gas presurizado que habitualmente es un gas de purga inerte. En una realización de la invención, el acceso de gas también está conectado a una tercera tubería de gas que conduce un gas oxidante. Las funciones de estos gases se describirán adicionalmente a continuación en esta memoria descriptiva. Además, el separador puede proporcionarse con al menos un elemento de calentamiento con capacidad de calentamiento suficiente para mantener las cámaras del separador a una temperatura entre 100 y 600°C. Una temperatura habitual en la simulación de una reacción FCC es de 400 a 550°C; aunque la temperatura en el separador puede ajustarse a una temperatura relativamente inferior a la temperatura de reacción, por ejemplo, a una temperatura entre 400 a 500°C, de un modo tal que los productos de reacción experimenten un cierto enfriamiento cuando abandonan el reactor y entran en el separador, que reduce la velocidad de las reacciones catalíticas y térmicas no deseadas en el separador. Para detectar la temperatura en el separador, la unidad puede equiparse con un quinto detector de temperatura que se proporciona preferiblemente justo por encima de la placa porosa.

En el separador, el catalizador se separa del gas por inercia. Así, aunque el catalizador colisiona con el elemento poroso y sus partículas se distribuyen en la superficie del elemento poroso, los gases que están presentes se expanden en el separador y pueden extraerse a través de la salida de evacuación que está adecuadamente equipada con un filtro

que retiene las partículas del catalizador que podrían haberse suspendido en el gas, para evitar que esas partículas se extraigan junto con los gases. De este modo, el catalizador llega a retenerse en la cámara superior del separador.

Cuando el separador tiene el acceso de gas conectado a la tubería de gas descrita anteriormente, los productos de reacción que se adsorben o absorben en el catalizador, y que por lo tanto no se han extraído mediante la salida de evacuación junto con el gas, pueden desorberse del catalizador retenido en el elemento poroso por medio de un proceso de arrastre que consiste en la fluidización del catalizador a través de la introducción de un gas de fluidización mediante el acceso de gas, de modo tal que el gas entra en la cámara inferior, antes de cruzar el elemento poroso de un modo tal que el volumen de la cámara inferior funciona como sección de precalentamiento para la fluidización y separación de gas. La velocidad de flujo del gas mediante el elemento poroso debe ser suficientemente alta para fluidizar uniformemente el catalizador y puede ser el mismo el gas que el usado durante la reacción o puede ser otro gas. La desorción de los productos de reacción del catalizador puede acelerarse por medio de la aplicación de pulsos de vacío que ayudan a limpiar el catalizador. De este modo, los productos de reacción que se han desorbido del catalizador también se extraen mediante la salida de evacuación del separador.

Preferiblemente, la salida de evacuación del separador es adecuada para estar conectada a un sistema de recogida para productos líquidos y gaseosos que se evacúan del separador. Este sistema incluye preferiblemente, una válvula de distribución que, durante la fase de separación, en otras palabras, cuando los productos de reacción se evacúan del separador mientras el catalizador permanece retenido en el elemento poroso, y durante la fase de "separación" del catalizador retenido, en otras palabras, durante la desorción de los productos de reacción adsorbidos o absorbidos en el catalizador retenido, envía los productos de reacción y el gas de fluidización correspondiente mediante una primera tubería de salida a un sistema de análisis para los productos de reacción, aunque, durante la fase de regeneración del catalizador, envía los gases generados en la regeneración mediante una segunda tubería de salida que conduce esos agentes a, por ejemplo, el horno mencionado anteriormente donde se oxidan para su análisis posterior.

El sistema de análisis para los productos de reacción puede incluir medios de recogida que son convencionales en sí mismos, tales como por ejemplo, uno o varios colectores mantenidos a una temperatura controlada constante entre -50°C y 50°C para productos de reacción líquidos, y uno o varios receptáculos de agua para los gases, o por otros medios en los que se controle el volumen por detectores de, por ejemplo, tipo óptico, capacitivo o inductivo, o pesando el agua desplazada en una bureta. El análisis de los productos gaseosos recogidos puede hacerse, por ejemplo, en una cromatografía de gases.

Cuando el acceso de gas del separador también está unido a la tercera tubería de gas, en otras palabras, a la tubería de gas oxidante, puede hacerse una regeneración del catalizador en el mismo separador. En este caso, el gas oxidante, tal como por ejemplo aire, se introduce a través del acceso de gas, y los gases que se producen en la generación también se extraen mediante la salida de evacuación del separador. Estos gases después pueden conducirse a un horno que contiene un catalizador de oxidación que cataliza la oxidación completa de CO presente en esos gases a CO₂, de un modo que tal que el CO₂ y el agua contenidos en los gases de combustión resultantes pueden analizarse por medio de la técnica de análisis apropiada, convencional en sí misma, tal como cromatografía IR - de gases, espectroscopía de masas y cualquier otro método convencional adecuado.

Independientemente de si se ha regenerado o no, el catalizador puede extraerse del separador para recogerlo en, por ejemplo, un tanque de recogida, sin tener que esperar a que se enfríe el catalizador. La extracción del catalizador se hace preferiblemente por medio de una corriente potente de gas con suficiente fuerza para arrastrar las partículas de catalizador a través de una salida de extracción presente en la cámara superior del separador y conectada a una tubería de extracción, equipada con una válvula de despresurización que se abre después de la separación de los productos de reacción para permitir la extracción del catalizador. Alternativamente, o de forma complementaria a esto, la extracción del catalizador puede hacerse presurizando el separador por medio de la introducción del gas y después abriendo de repente la válvula de presurización, de un modo tal que el separador experimente una despresurización rápida a través de la segunda salida de extracción, y el gas arrastra las partículas mediante esa tubería de extracción hacia el tanque de recogida.

La unidad de ensayo de esta presente invención también puede incluir adecuadamente un sistema de control de flujo de gas programable que, en base a los valores de presión de gas detectados por el medio de medida de presión de gas, gobierna el medio de regulación del gas insertado en al menos una tubería de conducción de gas, para abastecer en condiciones controladas al menos un gas inerte al primer calentador, al reactor y/o al separador. El medio que mide la presión de gas puede incluir al menos un medidor de presión seleccionado entre el grupo constituido por:

un primer medidor de presión para medir las primeras presiones en el primer precalentador,

un segundo medidor de presión para medir una diferencia de presión entre un primer punto en la segunda tubería de gas que conduce el gas de presurización y que conecta el primer precalentador y un acceso de gas en la parte inferior del separador,

un tercer medidor de presión para medir segundas presiones en la entrada de admisión al separador, y

un cuarto medidor de presión para medir terceras presiones que existen entre el segundo punto en la segunda tubería de gas y la entrada de gas para el separador,

ES 2 263 836 T3

aunque el medio de regulación de gas comprende al menos un medio regulador seleccionado entre el grupo compuesto por:

un primer medio regulador proporcionado entre dicho primer punto y dicho segundo punto en la segunda tubería de gas,

un segundo medio regulador que une el primer precalentador con la atmósfera,

un tercer medio regulador proporcionado en la primera tubería de gas que puede ser, por ejemplo, una válvula sin retorno,

un cuarto medio regulador proporcionado entre el segundo punto en la segunda tubería de gas y la entrada de gas al separador, y

un quinto medio regulador conectado a una salida de evacuación del separador.

Los medidores de presión y los medios reguladores de la presión están adecuadamente conectados al sistema de control del flujo para gases de tal modo que el sistema puede detectar diferencias entre los valores pre-establecidos y los valores de presión medidos, y para que el medio de regulación funcione de modo que corrija las discrepancias entre esos valores.

De acuerdo con la invención, el gas de fluidización usado no debe interferir ni con el catalizador ni con los reactivos ni con los productos de reacción, a causa de lo cual se prefiere que el gas sea un gas inerte tal como nitrógeno o un gas noble tal con argón, neón o helio.

El tanque o tanques del primer precalentador, el reactor y el separador están preferiblemente fabricados de acero inoxidable, aunque también pueden ser de otros materiales resistentes al calor que no experimenten ningún cambio en sus propiedades físicas o químicas en los intervalos de temperatura a los que se realizan las reacciones de ensayo en la unidad.

Para variar la conversión, se fija el flujo de suministro, por ejemplo, y se varía el flujo de catalizador, variando de este modo la proporción de catalizador a suministro sin modificar de manera apreciable los tiempos de residencia del gas y del catalizador en el reactor. Si fuera necesario, puede elegirse otro valor para el flujo de suministro para conseguir un intervalo diferente de conversiones. La duración del ensayo será apropiada para obtener productos de reacción suficientes para analizar. Los límites para la duración del ensayo (tiempos de funcionamiento) se fijan de acuerdo con las siguientes dos recomendaciones: el límite inferior se indica por la necesidad de que el periodo de transición al inicio del ensayo sea suficientemente corto con respecto a la duración total de ensayo, de modo que no se obtenga ningún efecto apreciable sobre los resultados. Para esta unidad particular se recomienda que el tiempo de reacción sea de no menos de 20 segundos; el límite superior se fija de acuerdo con la cantidad por la que se desea reducir de acuerdo con las dimensiones de las secciones de recogida para el catalizador y los productos de reacción tal como, por ejemplo, el volumen de gases recogido, cantidad de catalizador o suministros usada.

El tiempo de residencia del gas en el reactor varía modificando el flujo de suministro. El tiempo de residencia del sólido depende del tiempo de residencia del gas, y en el caso de que la velocidad del gas no sea significativamente superior a la velocidad terminal de desactivación del catalizador, entonces el tiempo de residencia del catalizador y el del gas tienen que distinguirse. El tiempo de residencia del gas se calcula en base al volumen del reactor, la temperatura y la presión en el reactor, el flujo de suministro, el peso molecular medio del mismo y la distribución de productos en la salida.

Para cada ensayo, la temperatura se ajusta de un modo tal que la temperatura de la mezcla física y del suministro siempre sea igual en una serie de ensayos que se desea comparar, independientemente de la proporción de catalizador a suministro (CTO) elegida para cada ensayo. Sin embargo, esto no es una limitación ya que la temperatura de la mezcla física y el precalentamiento del catalizador pueden siempre controlarse para la proporción CTO que se ha ajustado.

Descripción de realizaciones de la invención

La invención se describirá ahora en base a una lista de elementos que constituyen la unidad de ensayo, que son:

■ Primer Precalentador

- Tanque para el catalizador en el primer precalentador
- Salida del primer precalentador
- Entrada de presurización para gas de presurización

ES 2 263 836 T3

■ Reactor (tubular)

- Parte superior del reactor
- Parte inferior del reactor
- Parte intermedia del reactor
- Entrada al reactor
- Entrada de carga al reactor para el reactivo
- Entrada de carga al reactor para el catalizador
- Adición de gas inerte para mezclar con la carga
- Espacio anular
- Salida de descarga del reactor
- Sistema de calentamiento para el reactor
 - ◆ Elementos de calentamiento por sectores para el sistema de calentamiento
- Entrada para termopares para medir la temperatura en el interior del reactor a diferentes alturas
- Entrada lateral para un termopar pretendido para comprobar la temperatura de llegada del catalizador al reactor.

■ Separador

- Parte superior del separador
- Parte inferior del separador
- Entrada de admisión para el separador
- Salida de evacuación del separador para los productos (en forma de vapor)
- Salida de evacuación para el catalizador
- Acceso de gas al separador
- Filtro en la salida de gas del separador
- Cámara superior del separador
- Elemento poroso (placa porosa en el separador, contra la que se acumula el catalizador que viene del reactor, separando los gases y el catalizador por inercia)
- Cámara inferior del separador

■ Medio de obturación (válvula HT)

■ Inyector de carga con el que se inyecta el reactivo en el reactor

■ Bomba de suministro para el reactor

■ Segundo precalentador (para el suministro)

■ Sistema de control de flujo de gas

■ Válvulas

- Válvula de dirección para el suministro (por ejemplo, válvula de tres vías que cambia el suministro al reactor cuando comienza la reacción)

ES 2 263 836 T3

- Primer medio de regulación de la presión (válvula en la segunda tubería de gas a través de la cual pasan los gases de fluidización del sólido y los gases de presurización, la válvula origina una pérdida de carga que permite que se regule el flujo de sólidos)
- 5 • Segundo medio de regulación de la presión (válvula de escape a la atmósfera)
- Tercer medio de regulación de la presión (válvula sin retorno)
- 10 • Cuarto medio de regulación de la presión (válvula de detención para la segunda tubería de gas cuando el catalizador está regenerado)
- Quinto medio de regulación (válvula de despresurización que se abre después del ensayo para despresurizar rápidamente el separador de modo que el catalizador pueda arrastrarse a lo largo de la tubería para la extracción del catalizador al tanque para la recogida del catalizador)
- 15 • Válvula de distribución en la salida de productos del separador (primera tubería de salida) que desvía los gases producidos durante la fase de regeneración a la segunda tubería de salida
- Medidores de presión
- 20 • Primer medidor de presión
- Segundo medidor de presión
- 25 • Tercer medidor de presión
- Cuarto medidor de presión
- Medios de recogida
- 30 • Colector para la recogida de líquidos generados durante la reacción y los líquidos que salen del separador
- Receptáculo que recoge el gas generado durante la reacción y los que salen del separador.
- 35 • Tanque para la recogida del catalizador después del ensayo, que viene del separador a través de la tubería para la extracción del catalizador
- ♦ Salida de gas del tanque 30
- 40 ■ Horno que contiene un catalizador de combustión que permite la oxidación completa de CO a CO₂
- Sensor de temperatura
- 45 • Primer detector de temperatura
- Segundo detector de temperatura
- Tercer detector de temperatura
- 50 • Cuarto detector de temperatura
- Líneas
- 55 • Conductos de carga que conectan la salida del tanque con el reactor
- Primera tubería gas (tubería para la adición de gas para la aireación del catalizador en el precalentador)
- Segunda tubería de gas (tubería de gas de fluidización para fluidizar el catalizador retenido en la placa porosa, conecta el precalentador con la parte inferior del separador y almacena el primer medio de regulación de la presión)
- 60 • Tercera tubería de gas (tubería para la adición de aire u otro gas oxidante que se introduce en el separador para regeneración del catalizador)
- 65 • Línea de carga de reactivos para llevar los reactivos al reactor
- Primera tubería de salida que recoge los productos de reacción

- Segunda tubería de salida hacia el análisis de gases de regeneración del catalizador
- Línea de abastecimiento para la adición de un gas inerte al reactivo
- 5 • Línea para la extracción del catalizador del separador después del ensayo, para llevarlo al tanque de recogida
- Fuente de gas oxidante
- 10 ■ Sistema de análisis para gases de combustión

En la presente invención el primer precalentador incluye un tanque en el que se calienta un catalizador antes de realizar la reacción de ensayo. La salida del precalentador está conectada con la entrada de carga en la parte superior del reactor, a través de un conducto de carga en el que está insertada una válvula HT. El conducto de carga está
15 conectado a través de su otro extremo a una primera tubería de gas de fluidización, que recibe un gas de fluidización inerte de un sistema de control de flujo. Insertada en la primera tubería de gas hay una válvula sin retorno que evita el retroflujo del gas de fluidización hacia el sistema de control.

En la parte superior del tanque hay un primer medidor de presión y una entrada de presurización para la entrada de
20 un gas de presurización inerte, conectado a una segunda tubería de gas que a su vez también recibe el gas inerte del sistema de control de flujo de gas.

También conectado a la entrada de carga del reactor hay un inyector de carga que, por un lado, está conectado a una tubería de carga de reactivo y a una tubería de abastecimiento para la adición de un gas inerte, también conectado
25 el sistema de control, dicho gas inerte se pretende para dispersar los reactivos según entren en el reactor. La tubería de carga tiene una sección en la que se proporciona un segundo precalentador, pretendido para calentar los reactivos a la temperatura predeterminada antes de que entren al reactor y, además, una válvula de dirección que, cuando está abierta, permite el flujo de reactivo hacia el inyector. El flujo de reactivos a través de la tubería de carga está dirigido por una bomba.

El reactor tiene tres detectores de temperatura, concretamente, un primer detector en su parte superior, un segundo detector en su parte inferior, y un tercer detector en su parte intermedia. En la parte inferior del reactor está la salida
30 de descarga para el reactor, unida a la entrada de admisión en la parte superior del separador.

El separador está dividido internamente por una placa porosa en una primera cámara superior a la que se accede
35 a través de la entrada de admisión, y una cámara inferior que comunica con un acceso de gas en la parte inferior del separador. Justo por encima de la placa porosa hay un cuarto detector de temperatura. En la parte superior del separador, también se proporciona una primera salida de evacuación para los productos de reacción y una segunda salida de evacuación para la extracción del catalizador.

El acceso de gas también está conectado al sistema de control de flujo de gas mediante la segunda tubería de gas. Además, el acceso de gas está conectado a una fuente de gas oxidante a través de una tercera tubería de gas en la que
40 hay una válvula insertada. Además, la segunda salida de evacuación está conectada a un tanque de recogida para el catalizador que tiene una salida de gas adecuadamente provista de un filtro, a través de una tubería de extracción en la que hay insertada una válvula de despresurización.

La primera salida de evacuación está conectada, a través de una válvula de distribución a los sistemas de análisis para los productos de reacción y para los productos generados en la regeneración del catalizador. La válvula de distribución está conectada a una primera tubería de salida que conduce los productos de reacción extraídos del separador
50 al sistema de análisis que comprende un colector para la recogida de productos de reacción líquidos y un receptáculo para la recogida de productos de reacción gaseosos, que a su vez puede estar conectado a un medio de análisis de los productos de reacción, convencional en sí mismo. Además, la válvula de distribución está también conectada a una segunda tubería de salida que conduce los productos gaseosos generados en la regeneración del catalizador a un horno que contiene un catalizador de combustión que permite la oxidación completa de CO, presente en los vasos
55 de regeneración, en CO₂, generándose los gases de combustión que se conducen a un sistema de análisis de gas de combustión donde se analiza el contenido de CO₂ y agua de los gases de combustión.

El medio para medir la presión incluye el primer medidor de presión para medir primeras presiones en el tanque del primer precalentador, el segundo medidor de presión para medir una diferencia de presión entre un primer punto
60 en la segunda tubería de gas que conduce el gas de fluidización y que conecta el primer precalentador y el acceso de gas en la parte inferior del separador, el tercer medidor de presión para medir segundas presiones en la entrada de admisión al separador, y el cuarto medidor de presión para medir terceras presiones existentes entre el segundo punto en la segunda tubería de gas y el acceso de gas al separador.

A su vez, el medio de regulación de gas comprende el primer medio regulador proporcionado entre dicho primer punto y dicho segundo punto en la segunda tubería de gas, el segundo medio regulador que une el primer precalentador con la atmósfera, el tercer medio regulador proporcionado en la primera tubería de gas, el cuarto medio regulador

ES 2 263 836 T3

proporcionado entre el segundo punto en la segunda tubería de gas y la entrada de gas al separador, y el quinto medio regulador conectado a una salida de evacuación del separador.

La parte superior del separador tiene una sección transversal aproximadamente diez veces mayor que la del reactor.

Con relación a las características del separador, en la parte superior del separador puede encontrarse la entrada de admisión, la salida de evacuación para la extracción de los productos de reacción y los productos de regeneración del catalizador, junto con la segunda salida de evacuación para la extracción del catalizador, mientras que en la parte inferior del separador se localiza el acceso de gas. El interior del separador está dividido por una placa porosa en una cámara superior y una cámara inferior. La cámara inferior a su vez tiene su parte inferior con una configuración troncocónica invertida, que favorece la distribución de calor en el interior del separador. Además, también puede observarse que la cámara superior del separador tiene, por encima de la placa porosa, una proporción altura/diámetro de 0,3 a 0,5.

Con respecto a la comunicación entre el tanque y el reactor, la salida de los tanques recibe gas de fluidización, nitrógeno, de la primera tubería de gas de modo que dicho gas arrastra el catalizador hacia el reactor a través del conducto de carga donde está insertada la válvula HT.

En una realización particular, el primer precalentador comprende dos tanques, cuyas salidas están conectadas a conductos de carga individuales en cada uno de los cuales está insertada una válvula HT individual. Ambos conductos de carga conducen a una entrada de carga para el catalizador, en la parte superior del reactor. Aunque en esta realización el precalentador tiene sólo dos tanques, su disposición y conexión con el reactor puede diseñarse de un modo análogo para una primer precalentador con un número mayor de tanques, ordenados en una fila o circularmente.

En una realización general, el reactor comprende una entrada del conducto de carga del inyector, una entrada de carga para los reactivos y una entrada para los termopares en su parte superior, junto con el sistema de calentamiento que comprende varios elementos de calentamiento por sectores. La entrada de carga comprende un tubo central rodeado por un tubo externo concéntrico que corresponde a la entrada de carga para el catalizador, de modo tal que entre la pared externa del tubo central y la pared interna del tubo externo hay un espacio anular axial definido mediante el cual el catalizador entra arrastrado por el gas de fluidización inerte correspondiente. El diámetro interno del tubo externo se ajusta de modo que el espacio anular formado entre los dos tubos sea muy estrecho, con el objetivo de obtener una alta velocidad de gas y un efecto superior de ruptura de las gotas del líquido que se inyecta. De este modo, el gas inerte y el catalizador forma una "cortina" anular alrededor de la boca de salida del tubo central correspondiente a la entrada de carga para los reactivos, de modo tal que se evita que las gotas pequeñas del reactivo que se inyectan se adhieran a la pared interna de las partes de superiores del reactor, al mismo tiempo que se consigue una mezcla íntima de reactivos con el catalizador.

Además, la entrada para los termopares consta de un conducto que permite acceso al interior del reactor. Los termopares son, por ejemplo, el primer, segundo, y tercer detector de temperatura descritos anteriormente.

El reactor está rodeado por un sistema de calentamiento, que, en la realización previamente descrita, comprende elementos de calentamiento por sectores cuya capacidad de calentamiento puede regularse individualmente en tubería con la desviación de las temperaturas medida por los detectores de temperatura, de la temperatura de reacción predeterminada para cada reacción de ensayo que se esté realizando.

De acuerdo con lo que se pone de manifiesto a partir de la descripción anterior, la unidad de ensayo o unidad MD microdowner consta de un primer precalentador que alberga uno o varios tanques para el precalentamiento de los catalizadores, conectados mediante sus salidas al mismo reactor. A diferencia de otro sistema convencional de este tipo elevador, éste permite el ensayo de varios catalizadores de forma continua sin ningún manejo por el operario. Esa conexión también permite que se regule el flujo de sólidos que se están suministrando al reactor, por ejemplo, con un sistema de una o más aberturas y válvulas. El catalizador se precalienta a una temperatura entre 100°C y la temperatura máxima que la válvula HT puede resistir. Hoy en día, existen válvulas comerciales que funcionan hasta a 816°C.

El catalizador puede fluidizarse durante el precalentamiento. El gas de fluidización se añade por la primera tubería de gas y fluye hacia arriba en el tanque de catalizador.

El suministro del reactivo se hace por medio de la bomba, que, como con el sistema de control de flujo de gas y el medio de calentamiento se controla preferiblemente por una unidad central en la que las condiciones de tiempo, temperatura, presión, etc., están programadas para cada ensayo que se desee realizar. La válvula de tres vías o válvula de dirección con un bajo volumen muerto controlada por el sistema de control cambia el suministro hacia el reactor cuando la reacción comienza, mientras que el segundo precalentador eleva la temperatura del suministro a la temperatura deseada antes de inyectarlo en el reactor. La tubería de carga de reactivo preferiblemente se calienta desde el segundo precalentador hasta el inyector.

La presión se mide en el tanque y en la entrada de admisión al separador. Esta última presión es básicamente igual a la del reactor ya que la presión de carga en el separador es muy baja. Así, la pérdida de carga a lo largo del reactor generalmente es de menos de 1 mbar. Las presiones pueden registrarse por la unidad central. Durante el ensayo, el suministro puede mezclarse con un gas inerte añadido por la tubería de abastecimiento.

ES 2 263 836 T3

El reactor MD es tubular, de sección transversal constante aunque también puede tener una sección transversal variable, con una proporción L/D de 5 o más, preferiblemente entre 50 y 500. Este reactor conecta directamente con el separador. El catalizador y los productos vaporizados viajan juntos en el reactor en dirección descendente. La temperatura de reactor puede variar entre 100 y 750°C. La temperatura se mide preferiblemente en el reactor al menos en los tres puntos mencionados anteriormente, concretamente en la parte superior, en la parte intermedia y en la parte inferior.

La unidad central (no mostrada en los dibujos) almacena la evolución de la temperatura durante el transcurso del ensayo con una frecuencia de, preferiblemente, al menos un conjunto de datos cada 2 segundos.

El papel del separador es proporcionar la operación de separación y de extracción más corta posible, entre 20 y 200 segundos. Esto reduce las reacciones adicionales en el separador, principalmente las que producen hidrógeno, metano y etano. La temperatura de separación puede estar entre 100 y 600°C, preferiblemente la temperatura habitual para una simulación FCC que es normalmente entre 400 y 550°C. En la simulación de la reacción FCC puede preferirse una temperatura entre 400 y 500°C, de modo que los productos de reacción y los sólidos experimenten un cierto enfriamiento en la salida del reactor. De este modo, la velocidad de las reacciones catalíticas, y también de las reacciones térmicas no deseadas que pueden tener lugar en el separador, se reduce. El catalizador se separa del gas por inercia: mientras que el catalizador colisiona con la superficie de la placa porosa y de este modo se distribuye uniformemente sobre la superficie de la placa, los gases se expanden en el separador y salen a través de un filtro en la salida de gas que retiene las partículas de catalizador que pudieran haberse suspendido en los gases. El catalizador se fluidiza en la placa, por medio de gas de la segunda tubería de gas. La velocidad del gas a través de la placa debe ser suficiente para fluidizar de manera uniforme el catalizador. El flujo de gas mediante la placa durante la fase de separación puede ser igual que el usado durante la reacción o puede variarse adecuadamente. La temperatura del catalizador se mide por medio del cuarto detector de temperatura proporcionado justo por encima de la placa. El volumen por debajo de la placa, en otras palabras, la cámara inferior del separador, funciona como sección de precalentamiento para la separación y extracción de gas. La desorción de productos puede acelerarse por medio de pulsos de vacío que ayudan a limpiar el catalizador.

El reactor, el separador y el tanque de catalizador pueden estar fabricados de cualquier material que pueda soportar temperaturas de hasta 800°C, aunque se prefiere acero inoxidable. La placa porosa puede estar fabricada de cuarzo o acero inoxidable, preferiblemente INCONEL 600 a causa de su solidez mecánica y resistencia a la temperatura.

La salida de evacuación del separador está conectada a un sistema de recogida para los productos en forma líquida y gaseosa. Los líquidos generados durante la fase de reacción y la fase de separación se recogen en una o más colectores, a una temperatura controlada constante entre 50 y -50°C. Los gases se recogen en el receptáculo por desplazamiento de agua y por cualquier otro medio en el que el volumen se controla por detectores de cualquier tipo, tal como por ejemplo: tipo óptico, capacitivo o inductivo, o pesando el agua desplazada de la bureta. El análisis de los gases de reacción se hace por desplazamiento del receptáculo, y los gases se analizan en un cromatógrafo de gases o cualquier otro sistema de análisis.

La regeneración del catalizador puede realizarse en el mismo separador o en un sistema diferente al que se transfiere un medio neumático. Cuando la regeneración se hace en el mismo separador, se introduce aire o cualquier otro gas oxidante a través de la tercera tubería de gas. La válvula de distribución cambia el paso de salida de la primera tubería de salida (recogida de productos de reacción) hacia la segunda tubería de salida (análisis de los gases de regeneración). Como alternativa, el catalizador puede recogerse sin regenerar y determinar el coque en el catalizador por medio de un aparato específico.

Los gases de combustión pasan a través de un horno con un catalizador que permite la oxidación completa de CO a CO₂. El CO₂ y el H₂O de los gases de combustión se analizan por medio de técnicas adecuadas tales como IR, cromatografía de gases, espectrometría de masas o cualquier otro procedimiento conocido.

Una vez ha finalizado el ensayo, el catalizador se retira de la unidad y se recoge en el tanque, sin necesidad de esperar a que se enfríe el separador. La transferencia consta del arrastre del catalizador desde el separador con una corriente potente de gas producida, por ejemplo, por la despresurización repentina del separador a través de la tubería para la extracción del catalizador.

En una configuración preferida, cada tanque de catalizador tiene dos partes: la parte inferior es estrecha y larga, con una proporción longitud/diámetro entre 5 y 50, para conseguir una temperatura más uniforme en esa zona. También contiene suficiente catalizador para realizar un ensayo completo. La cantidad mínima de catalizador que debe cargarse en el tanque es la cantidad necesaria para realizar un ensayo más una cantidad de 10 a 30 gramos de catalizador que sirven para mantener un cierre estanco entre el reactor y la atmósfera del tanque.

El diámetro de salida del tanque es importante para controlar el flujo de sólidos hacia el reactor. Este diámetro determina el intervalo de flujo de catalizador que puede conseguirse. El límite cambia con las propiedades del catalizador, principalmente con su densidad aparente. El flujo se regula con la diferencia de presión entre el tanque y el reactor. Un flujo de gas, preferiblemente nitrógeno, pasa a través de la segunda tubería de gas que conecta el tanque de catalizador y el separador, e incluye un primer medio de regulación de la presión o una válvula. Esta válvula origina

ES 2 263 836 T3

una pérdida de carga que permite que se regule el flujo de catalizador y pueda accionarse por la unidad de control central o manualmente por un operario. El mismo flujo de gas también sirve para la operación de separación.

El sistema permite que la pérdida de carga se mantenga constante si se cambia la presión en el separador. Otra opción consiste en el uso de dos flujos diferentes, uno para la presurización del tanque de catalizador y la otra para la separación en el separador. En ese caso, la segunda tubería de gas no conecta con el separador y en su lugar la salida de la válvula se abre a la atmósfera.

La diferencia de presión entre el tanque y el reactor se controla preferiblemente de forma continua y se mantiene constante desde la unidad de control. Por ejemplo, con un catalizador FCC, de densidad aparente 1, una diferencia de presión entre 0 y 0,5 bares y una salida con un diámetro de 1,65 mm, el flujo de catalizador puede regularse entre 10 y 120 g/min.

En el caso de suministro de un reactivo líquido, antes de comenzar el ensayo, el suministro comienza a fluir mediante el segundo precalentador de modo que la temperatura puede alcanzar un equilibrio; 1 ó 2 minutos son habitualmente suficientes para esto. El suministro usado durante ese tiempo puede reciclarse o rechazarse si se considera que pudiera haber experimentado una alteración debida a su precalentamiento. La temperatura registrada del segundo precalentador para el suministro puede variar entre 100 y 400°C, siendo la temperatura habitual entre 120 y 300°C.

A continuación se describen algunos ensayos realizados en una unidad de ensayo correspondiente a la realización con un precalentador.

Ensayo 1

Craqueo de gasoil

Las propiedades del suministro y del catalizador usados se detallan en las Tablas 1 y 2, respectivamente. La Tabla 3 resume las condiciones de funcionamiento. En la Tabla 4 se indican los rendimientos en peso de los productos con respecto al suministro.

TABLA 1

Propiedades del suministro		
Densidad (15°C, g/cm ³)		0,9072
Azufre (% en peso)		1,4
K UOP		12,03
Punto de anilina (°C)		91,2
Peso molecular medio (g/mol)		438
Viscosidad (100°C, cst)		6,29
CCR (% en peso)		0,32
Destilación de ASTM 1160 (%)		
	5	331
	10	360
	50	448
	90	539

TABLA 2

Propiedades del catalizador usado	
Contenido de tierras raras	1%
Superficie BET (m ²)	170

Debido a su precalentamiento, la temperatura registrada del segundo precalentador 11 para el suministro puede variar entre 100 y 400°C, siendo la temperatura habitual entre 120 y 300°C.

ES 2 263 836 T3

TABLA 3

Condiciones de funcionamiento	
Flujo de suministro (g/min)	12
Proporción catalizador a suministro, CTO	5,62
Temperatura de separación (°C)	460
Temperatura de reacción (°C)	510
Tiempo de residencia estimada del gas (s)	0,25

Los datos se obtuvieron en un reactor de 0,5 m de longitud y 0,9 cm de diámetro. Se usa nitrógeno para el transporte de los sólidos y para la atomización de la carga en el reactor, la cantidad total de nitrógeno en el reactor para cada ensayo es del 7,8% en peso del suministro. La conversión es la suma de gases, gasolina y coque.

TABLA 4

Rendimientos	
Conversión	55,54
Gas seco	0,68
Propileno	3,54
Propano	0,36
Isobutano	2,33
n-butano	0,39
Olefinas C4	5,19
LPG total	11,81
Gasolina (C5-216°C)	40,23
LCO (216-359°C)	20,99
359°C+	23,47
Coque	2,83

Ensayo 2

Craqueo de gasoil

El suministro y el catalizador son idénticos a los del ejemplo 1. Se usan otras condiciones de funcionamiento (Tabla 5).

TABLA 5

Condiciones de funcionamiento	
Flujo de suministro (g/min)	2,5
Proporción catalizador a suministro, CTO	17,04
Temperatura de separación (°C)	460
Temperatura de reacción (°C)	510
Tiempo de residencia estimada del gas (s)	1

ES 2 263 836 T3

TABLA 6

Rendimientos		
	Conversión	79,77
	Gas seco	1,45
	Propileno	7,44
	Propano	1,22
	Isobutano	7,51
	n-butano	1,24
	Olefinas C4	8,02
	LPG total	25,43
	Gasolina (C5-216°C)	46,19
	LCO (216-359°C)	13,29
	359°C+	6,94
	Coque	6,70

Ensayo 3

Craqueo de gasoil

El suministro y el catalizador son iguales que los de los ejemplos 1 y 2, y las condiciones de funcionamiento se muestran en la Tabla 7.

TABLA 7

Condiciones de funcionamiento		
	Flujo de suministro (g/min)	8
	Proporción catalizador a suministro, CTO	8,78
	Temperatura de separación (°C)	460
	Temperatura de reacción (°C)	510
	Tiempo de residencia estimada del gas (s)	0,35

TABLA 11

Rendimientos (% de suministro en peso)		
	Conversión	77,52
	Hidrógeno	1,32
	Metano	12,00
	Etano	9,10
	Etileno	22,89
	Propano	1,12
	Propileno	15,93
	i-butano	0,25
	n-butano	0,30
	t-2-buteno	2,23
	1-buteno	1,96
	i-buteno	1,72
	C-2 buteno	1,81
	C5 +	4,06
	Coque	2,83

ES 2 263 836 T3

Ensayo 5

Oxidación selectiva de propano a propileno

5 Esta vez, el suministro usado en la unidad presentada es suministro gaseoso. El suministro de reactivo se hace con un medidor de sedimento y flujo, que reemplaza la jeringa de bombeo para el suministro de líquidos. Como los productos son todos gaseosos, no se usa el colector de líquidos si todos los productos se recogen en la bureta.

10 El catalizador usado es óxido de vanadio soportado sobre óxido de magnesio.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una unidad de ensayo, particularmente para el estudio de catalizadores en reacciones de tiempo corto de contacto entre al menos un catalizador y al menos un reactivo, comprendiendo un reactor con al menos una entrada de carga para cargar un suministro que comprende al menos un reactivo y al menos un catalizador que tiene que intervenir en la reacción de ensayo, y al menos una salida de descarga para la descarga del catalizador y los productos de reacción resultantes de la reacción de ensayo, un separador en el que el catalizador se separa de los productos de reacción, presentando el reactor una entrada de admisión a través de la cual los productos de reacción y el catalizador acceden al separador, y al menos una salida de evacuación para evacuar al menos los productos de reacción separados del catalizador, y medios de calentamiento para calentar al menos parte de la unidad, **caracterizada** porque el reactor es un reactor de flujo de transporte descendente, la entrada de carga está dispuesta en una parte superior del reactor y la salida de descarga está dispuesta en una parte inferior del reactor, la entrada de admisión y al menos una salida de evacuación están dispuestas en una parte superior del separador, el medio de calentamiento comprende al menos un primer precalentador con al menos un tanque que almacena el catalizador antes de la reacción de ensayo para calentar el catalizador a la temperatura deseada antes de que se cargue en el reactor, presentando el primer precalentador al menos una salida conectada a la entrada de carga del reactor a través de un conducto de carga de modo tal que, entre dicha salida del primer precalentador y dicha entrada de carga del reactor, se proporciona algún medio de obturación que se cierra cuando el catalizador se está calentando a la temperatura de catalizador deseada en el primer precalentador y que se abre cuando el catalizador se ha calentado a la temperatura de catalizador deseada para descargar el catalizador en el reactor, el separador está dividido internamente por un elemento poroso en una cámara superior y una cámara inferior, siendo el elemento poroso permeable al gas e impermeable a las partículas sólidas de catalizador, estando dicha entrada de admisión unida a la cámara superior, y estando la salida de descarga del reactor unida a dicha entrada de admisión.
2. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el primer precalentador comprende una pluralidad de tanques para almacenar y calentar catalizadores diferentes pretendidos para una pluralidad de ensayos, estando los tanques conectados con dicha entrada de carga al reactor a través del conducto de carga, y porque entre cada tanque y dicha entrada de carga se inserta algún medio de obturación individual.
3. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el primer precalentador comprende una pluralidad de tanques para almacenar y calentar catalizadores diferentes pretendidos para una pluralidad de ensayos, estando los tanques conectados con dicha entrada de carga al reactor mediante un conducto de carga individual, y porque en cada conducto de carga individual se inserta algún medio de obturación individual.
4. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, **caracterizada** porque el medio de obturación está conformado de modo tal que cuando se cierra, aísla térmicamente el primer precalentador del reactor.
5. Una unidad de ensayo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque el medio de obturación consta de una válvula.
6. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada** porque la válvula es una válvula HT.
7. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el reactor es un reactor tubular con una proporción altura/diámetro de al menos 5.
8. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada** porque la proporción altura/diámetro del reactor es de 50 a 500.
9. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el separador tiene un diámetro superior al diámetro del reactor y porque la cámara superior del separador tiene, por encima del elemento poroso, una proporción altura/diámetro de 0,2 a 10.
10. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada** porque la proporción altura/diámetro del separador es de 0,3 a 0,5.
11. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 9, **caracterizada** porque el separador tiene un diámetro de 2 a 100 veces superior al diámetro del reactor.
12. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, 9 u 11, **caracterizada** porque el separador tiene un diámetro de 5 a 15 veces superior al diámetro del reactor.
13. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque la entrada de carga del reactor comprende una entrada de reactivo que se une con una tubería de carga de reactivo, y una entrada de catalizador, conectada con el conducto de carga de catalizador.

ES 2 263 836 T3

14. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizada** porque la tubería de carga está conectada a través de un primer extremo al inyector de carga para inyectar reactivos mediante la entrada de reactivo del reactor.

5 15. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizada** porque el inyector de carga está conectado adicionalmente a una tubería de abastecimiento que conduce un gas inerte que se mezcla con los reactivos antes de que se carguen en el reactor.

10 16. Una unidad de ensayo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13, 14 ó 15, **caracterizada** porque se inserta al menos una válvula de dirección en la tubería de carga, permitiendo dicha válvula de dirección, en una primera posición, el flujo de reactivo al reactor, y evitando en una segunda posición la entrada de flujo de reactivo al reactor.

15 17. Una unidad de ensayo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13, 14, 15 ó 16, **caracterizada** porque la tubería de carga comprende una sección en la que se dispone un segundo precalentador para calentar los reactivos de que se carguen en el reactor.

20 18. Una unidad de ensayo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, **caracterizada** porque la tubería de carga comprende un segundo extremo, lejos del reactor, conectado a una bomba de suministro que bombea los reactivos hacia el reactor.

25 19. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque la salida del primer precalentador está conectada adicionalmente con una primera tubería de gas que conduce un gas de fluidización que fluidiza el catalizador antes de que se cargue en el reactor.

20. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque la cámara inferior del separador presenta un acceso de gas conectado a una segunda tubería de gas que conduce gas presurizado.

30 21. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizada** porque el gas presurizado es un gas de purga inerte.

22. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizada** porque el acceso del gas está conectado adicionalmente a una tercera tubería de gas que conduce un gas oxidante.

35 23. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el primer precalentador también tiene una entrada de presurización para un gas de presurización que dirige el catalizador hacia el reactor cuando el medio de obturación está abierto.

40 24. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque también comprende un sistema de control de flujo de gas que, que en base a los valores de presión de gas detectados por el medio de medida de la presión de gas, gobierna el medio de regulación de gas insertado en al menos una tubería de conducción de gas, para abastecer en condiciones controladas al menos un gas inerte al primer precalentador, al reactor y/o al separador.

45 25. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizada** porque el medio de medida de la presión de gas incluye al menos un medidor de presión seleccionado entre el grupo que comprende:

50 un primer medidor de presión para medir primeras presiones en el primer precalentador, un segundo medidor de presión para medir una diferencia de presión entre el primer punto en la segunda tubería de gas que conduce gas de fluidización y que conecta con el primer precalentador y un acceso de gas en la parte inferior del separador, un tercer medidor de presión para medir segundas presiones en la entrada de admisión al separador, y un cuarto medidor de presión para medir terceras presiones existentes entre un segundo punto en la segunda tubería de gas y la entrada de gas al separador, y porque el medio de regulación de gas comprende al menos un medio regulador seleccionado entre un primer medio regulador proporcionado entre dicho primer punto y dicho segundo punto en la segunda tubería de gas, un segundo medio regulador que une el primer precalentador con la atmósfera, un tercer medio regulador proporcionado en la primera tubería de gas, un cuarto medio regulador proporcionado entre el segundo punto en la segunda tubería de gas y la entrada de gas al separador, y un quinto medio regulador conectado a una salida de evacuación del separador.

60 26. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 25, **caracterizada** porque el tercer medio regulador de la presión es una válvula sin retorno.

27. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 25, **caracterizada** porque el gas es un gas inerte.

65 28. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 27, **caracterizada** porque el gas inerte se selecciona entre el grupo compuesto por nitrógeno, argón y helio.

29. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, **caracterizada** porque el primer precalentador tiene suficiente capacidad de calentamiento para calentar el catalizador a una temperatura entre 100 y 800°C.

ES 2 263 836 T3

30. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el separador se proporciona con al menos un elemento de calentamiento con suficiente capacidad de calentamiento para mantener las cámaras de separador a una temperatura entre 100 y 600°C.

5 31. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizada** porque el segundo precalentador tiene suficiente capacidad de calentamiento para calentar los reactivos a una temperatura de reacción entre 100 y 400°C.

10 32. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el medio de calentamiento también comprende un sistema de calentamiento dispuesto en el reactor con suficiente capacidad de calentamiento para mantener una temperatura de reacción entre 100 y 700°C en el reactor.

15 33. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el sistema de calentamiento en el reactor comprende elementos de calentamiento por sectores, con capacidades de calentamiento ajustables por sectores, para mantener la temperatura de reacción.

20 34. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 32 ó 33, **caracterizada** porque el sistema de calentamiento se ajusta para alcanzar la temperatura de reacción, de acuerdo con medidas de temperatura hechas por al menos un detector de temperatura seleccionado entre el grupo constituido por un primer detector de temperatura que mide una primera temperatura en una parte superior del reactor, un segundo detector de temperatura que mide una segunda temperatura en una parte inferior del reactor, y un tercer detector de temperatura que mide una tercera temperatura en una parte intermedia entre dicha parte superior y dicha parte inferior.

25 35. Una unidad de ensayo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 9, **caracterizada** porque el elemento poroso es una placa porosa.

30

35

40

45

50

55

60

65